® BUNDESREPUBLIK ® Off nl gungsschrift 29 41 774 A 1 _① DE

H 01 M 4/88

H 01 M 4/62 H 01 M 4/96

(5) Int. Cl. 3: `



DEUTSCHES PATENTAMT ② Aktenzeichen:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

P 29 41 774.1-45

16. 10. 79

30. 4.81



Anmelder:

Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE

② Erfinder:

Sauer, Hans, 6271 Idstein, DE

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Aktivkohleschicht für dünne Gasdiffusionselektroden

Kelkheim, den 28.9.1979 EAP-Dr.Ns/sd

VARTA Batterie Aktiengesellschaft 3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

<u>Patentansprüche</u>

- Verfahren zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Aktivkohleschicht für Gasdiffusionselektroden, insbesondere für Luftelektroden,
 dadurch gekennzeichnet, daß eine Trockenmischung von Aktivkohle und
 Polytetrafluoräthylenpulver vor dem Auswalzen oder Pressen in
 einem Schaufelmischer (1) zusätzlich der intensiven Zerteilungswirkung schnell rotierender scharfer Messer (6) eines Schneidkopfes (5) ausgesetzt wird, wobei das Polytetrafluoräthylen zumindest teilweise vorübergehend verdampft und sich an Kohlepartikeln niederschlägt.
 - 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfangsgeschwindigkeit der rotierenden Messer mindestens 15m/sec, vorzugsweise etwa 25m/sec oder mehr beträgt.
 - 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Aktivkohle zu Polytetrafluoräthylen in der trockenen Mischung 5: 1 bis 1:1, vorzugsweise 3:1 bis 2:1 beträgt.
- 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die fertige Mischung (9) mittels Pulverwalze (15) zu einer dünnen Folie (16) ausgewalzt wird und daß die Folie anschließend in einem Walzenstuhl (19) in ein Metallgewebeband (18) eingepreßt wird.

- 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die die Pulverwalze verlassende Folie bei einem Flächengewicht von ca. 15 mg/cm² eine Dicke von 0,15 bis 0,20 mm, vorzugsweise 0,16 bis 0,18 mm besitzt.
- 6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Schaufelmischer (1) mit in getrennten Ebenen sich drehenden Schaufeln (3) besteht und daß zwischen zwei Schaufelebenen ein Schneidkopf (5) mit schnell rotierenden scharfen Messern (6) angeordnet ist.
- 7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schaufelmischer (1) eine Walzanlage nachgeordnet ist, welche aus einer Pulverwalze (15) mit Einlaufschacht (14) und vorgeschalteter Schlagmühle (12) sowie einem Walzenstuhl (19) zur gemeinsamen Aufnahme der von der Pulverwalze (15) erzeugten Folie (16) und des Metallgewebebandes (18) besteht.

VARTA Batterie Aktiengesellschaft 3000 Hannover 21, Am Leineufer 51

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Aktivkohleschicht für dünne Gasdiffusionselektroden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Aktivkohleschicht für dünne Gasdiffusionselektroden, insbesondere für Luftelektroden.

Als aktives Material fün den Aufbau von Gasdiffusionselektroden bei Brennstoffzellen, insbesondere aber auch von Luftelektroden, hat sich bis heute Aktivkohlepulver bewährt, das im Gemisch mit einem organischen Bindemittel auf ein metallisches Ableiternetz aufgepreßt oder aufgewalzt wird.

Die Aufbereitung der Aktivkohle/Bindemittel-Mischung geschah früher in umständlicher Weise auf "nassem" Wege, indem die Aktivkohle in eine Lösung des Bindemittels in einem organischen Lösungsmittel eingetragen und darin verrührt wurde, bis nach Verdunsten des Lösungsmittels eine homogene Masse vorlag, die jedoch nach dem Verpressen in einer inerten Atmosphäre zwecks Entfernung letzter Flüssigkeitsreste nachgetrocknet werden mußte.

Aus den US-Patentschriften 3 457 113 und 3 706 601 ist auch die Einbringung des Bindemittels, beispielsweise Polytetrafluoräthylen (PTFE), entweder über eine wässrige Dispersion oder über ein organisches Lösungsmittel bekannt. Bei diesem Vorgehen macht insbesondere die spätere Wasserentfernung lange Trockenzeiten und Trockentemperaturen zwischen 60 und 100°C erforderlich, was eine kontinuierliche Herstellung der Elektroden stark behindert. Bei wässrigen Dispersionen müssen noch zusätzlich vorhandene Netz-

mittel, die vielfach aus hochsiedenden Polyäthern bestehen, bei Temperaturen bis ca. 240°C ausgetrieben werden.

Einen Fortschritt bedeutet es demgegenüber, gemäß der DE-OS 2 161 373 zu verfahren und das aktive Material mit Polytetrafluoräthylen-Pulver trocken zu vermischen. Die Trockenmischung wird unmittelbar darauf auf das metallische Stützgerüst aufgepreßt. Hierbei wird jede Wärmebehandlung mit dem Ziel einer Plastifizierung des Kunststoffes, die zur Verfestigung der Elektrode beitragen soll, vermieden.

Insoweit besitzt die aus der DE-OS 2 161 373 bekannte Arbeitsweise den Vorteil eines geringen technischen Aufwandes. Ferner werden wegen des Verzichts auf höhere Arbeitstemperaturen Elektroden von guter elektrochemischer Aktivität erhalten, weil nicht eine unnötig große Oberfläche der Masseteilchen von plastifiziertem Bindemittel abgedeckt ist.

Allen bisher verwendeten Trockenmischungen haftet jedoch der Mangel an, daß sie stark zum Kleben und zum Verklumpen neigen und daß, wenn die Pulverschüttung direkt in das Ableiternetz eingewalzt wird, schon geringste Ungleichmäßigkeiten in der Auftragung oft zu unterschiedlichen Verdichtungen der Masse führen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung dünner und hydrophober Gasdiffusionselektroden anzugeben, welches die genannten Mängel weitgehend ausschließt und nach Möglichkeit für einen kontinuierlichen Fertigungsablauf geeignet ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Trockenmischung von Aktivkohle und Polytetrafluoräthylenpulver vor dem Auswalzen oder Pressen in einem Schaufelmischer zusätzlich der intensiven Zerteilungswirkung schnell rotierender scharfer Messer eines Schneidkopfes ausgesetzt wird, wobei das Polytetrafluorathylen zumindest teilweise vorübergehend verdampft.

Für die Weiterverarbeitung der Trockenmischung in einer Walzanlage und für die Qualität des Endprodukts ist der am Anfang stehende Mischprozeß von wesentlicher Bedeutung.

Anhand der Figuren 1 und 2 wird im folgenden der gesamte Verfahrensablauf beschrieben.

Figur 1 zeigt hierzu einen Schaufelmischer gemäß der Erfindung.

Figur 2 zeigt schematisch eine Walzanlage für die Bandfertigung der Gasdiffusionselektroden, welche sich an den Schaufelmischer anschließt.

Der Schaufelmischer 1 gemäß Figur 1 wird durch den Einfüllstutzen 2 mit Aktivkohle und PTFE-Pulver in einem erfindungsgemäßen Gewichtsverhältnis 5 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 2 : 1 beschickt, wobei die Komponenten getrennt vorliegen oder auch grob vorgemischt sein können. Nach Inbetriebsetzung der Mischerschaufeln 3, die in zwei Ebenen mit einer Geschwindigkeit von ca 80 U/min rotieren und vom Antriebsmotor 4 angetrieben werden, greifen zusätzlich die schnell rotierenden scharfen Messer 6 eines vom Motor 7 angetriebenen Schneidkopfes 5 in den Mischprozeß ein. Die Umfangsgeschwindigkeit der Messer 6 sollte erfindungsgemäß mindestens 15 m/sec, vorzugsweise jedoch ca. 25 m/sec oder mehr betragen. Diese Zahlen ergeben sich beispielsweise bei Messern mit 150 mm Durchmesser bzw. Länge, wenn die Tourenzahl des Motors 7 ca. 3000 U/min beträgt. Bei dieser hohen Geschwindigkeit treffen die Schneidkanten auf die Mischungsteilchen mit derartiger Intensität, daß insbesondere die noch vorhandenen PTFE-Agglomerate zu feinsten Partikeln zerschlagen werden. Dabei findet sogar eine teilweise Verdampfung von PTFE statt, das sich an anderer Stelle auf den Kohlepartikeln niederschlägt. Nach ca. 8 bis 10 h

Agai zin

währender Behandlung gemäß der Erfindung ist dem Abfüllstutzen 8 eine völlig homogene Mischung mit einem außerordentlich hohen Zerteilungsgrad entnehmbar. Dabei sollen bei 18-facher Vergrößerung keine PTFE-Partikel mehr erkennbar sein.

Die Weiterverarbeitung der fertigen Mischung 9 erfolgt in der Walzanlage nach Figur 2. Dort gelangt sie vom Vorratsbehälter 10 aus, der mit einem Antrieb 11 zur Pulverförderung versehen ist, zunächst in die Schlagmühle 12, welche mittels einer rasch rotierenden Scheibe 13 der Neigung der Mischung zum Kleben und Verklumpen entgegenwirkt und dafür sorgt, daß ein rieselfähiges Material durch den Einlaufschacht 14 der Pulverwalze 15 zugeführt wird.

Die Pulverwalze 15 walzt die lose geschüttete Aktivmasse zu einer dünnen Folie 16 zusammen, deren Stärke 0,15 bis 0,22 mm, vorzugsweise 0,16 bis 0,18 mm beträgt. Das Flächengewicht der Folie liegt bei 15 mg/cm².

Anschließend läuft die Folie über die Gleitkufe 17 hinweg und unter gleichzeitiger Zuführung eines Metallgewebebandes 18 in einen zweiten Walzenstuhl 19 ein. Dort wird die Folie fest in die Maschen des Gewebes hineingedrückt. Das Gewebeband wird dabei der Ablaufhaspel 20 mit Bremse 21 entnommen und über Bremsrollen 22 gestrafft. Das aus dem Walzenstuhl 19 auslaufende fertige Elektrodenband 23 wird nach Passieren eines Kantenabstreifers 24 sowie einer Umlenkrolle 25 und einer Richtrolle 26 von der Haspel 27 aufgenommen. Ein Motor 28 besorgt den Antrieb der Walzenstühle 15 und 19 sowie der Haspel 27.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren und mit Hilfe der hierzu angegebenen Vorrichtung wird eine ungleichmäßige Beaufschlagung des Ableiternetzes mit dem Aktivmaterial, wenn dieses in einem Arbeitsgang als Pulverschüttung aufgebracht wird, vermieden. Damit begegnet das neue Verfahren auch der Gefahr, die bisher mit der ungleichmäßigen Verdichtung der aktiven Masse im Elektrodenband verbunden war,

daß nämlich als deren Folge der Ableiter, insbesondere bei der Herstellung sehr dünner Elektroden, wellt oder sogar zerreißt.

Nummer: Int. Cl.³: Anmeldetag: Offenlegungstag: 29 41 774 H 01 M 4/88 16. Oktober 1979 30. April 1981

